

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-107594

(43)Date of publication of application : 08.04.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/18  
B43K 7/02  
B43K 7/08

(21)Application number : 2002-275807

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2002

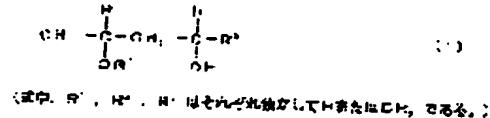
(72)Inventor : ICHIKAWA HIDETOSHI  
SHOJI MIYUKI

## (54) OIL-BASED INK COMPOSITION FOR OILY BALL-POINT PEN AND OILY BALL-POINT PEN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an oil-based ink composition for a ball-point pen enabling smooth writing and highly effective for improving the fastness and the dispersion stability of a color pigment and provide an oily ball-point pen provided with a back-flow preventing mechanism and containing the ink composition.

**SOLUTION:** The oil-based ink composition for a ball-point pen at least contains a pigment and a polyvinyl butyral as a dispersing agent and further contains a solvent of chemical structural formula (1) as a main solvent. Preferably, the polyvinyl butyral has an average molecular weight of 10,000-30,000 and the ink has a viscosity of 500-3,000 mPas at 25°C. The oily ball-point pen contains the oil-based ink composition for ball-point pen and has a back-flow preventing mechanism between the tip and an ink-holding tube. Preferably, an ink-following member is placed at the rear end of the ink to prevent the back-flow and the evaporation of the ink.



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107594

(P2004-107594A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004. 4. 8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C09D 11/18  
B43K 7/02  
B43K 7/08

F I

C09D 11/18  
B43K 7/08  
B43K 7/02

テーマコード(参考)

2C350  
4J039

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 13 頁)		
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2002-275807 (P2002-275807) 平成14年9月20日 (2002. 9. 20)	(71) 出願人 000005957 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5丁目23番37号 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100092624 弁理士 鶴田 準一 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也 (74) 代理人 100081330 弁理士 横口 外治
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】油性ボールペン用油性インキ組成物および油性ボールペン

## (57) 【要約】

【課題】滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性顔料の分散安定性を良好にすることに優れたボールペン用油性インキ組成物、及びその油性インキ組成物を用い逆流防止機構を搭載した油性ボールペンに関すること。

【解決手段】少なくとも顔料、および分散剤としてポリビニルアチラールを含み、かつ化学構造式(1)の溶剤を主溶剤として含むボールペン用油性インキ組成物。ポリビニルアチラールは平均分子量10,000~30,000、インキは25℃で500~3,000mPa·sのインキ粘度となることが好ましい。このボールペン用油性インキ組成物と、チップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けた油性ボールペン。さらにインキ後端部にインキ揮発防止および逆流防止用にインキ遮蔽体を搭載することが好ましい。

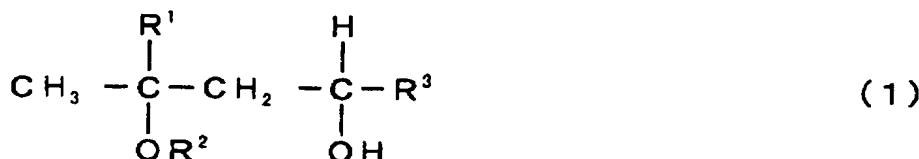
【化1】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも顔料、および分散剤としてポリビニルブチラールを含み、かつ、化学構造式(1)

## 【化 1】



10

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立してHまたはCH<sub>3</sub>である。)

の溶剤を主溶剤として含むことを特徴とするボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 2】

ポリビニルブチラールは平均分子量10,000～30,000であることを特徴とする請求項1記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 3】

25°Cで500～3,000mPa·sのインキ粘度となることを特徴とする請求項1又は2記載のボールペン用油性インキ組成物。 20

## 【請求項 4】

顔料と染料を併用したことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のボールペン用油性インキ組成物と、チャップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けたことを特徴とする油性ボールペン。

## 【請求項 6】

さらにインキ収容管のインキ後端部にインキ揮発防止および逆流防止用にインキ追従体を搭載したことを特徴とする請求項5に記載の油性ボールペン。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ボールペン用油性インキとして好適に用いられ、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れたボールペン用油性インキ組成物、及びその油性インキ組成物を用い逆流防止機構を搭載した油性ボールペンに関するものである。

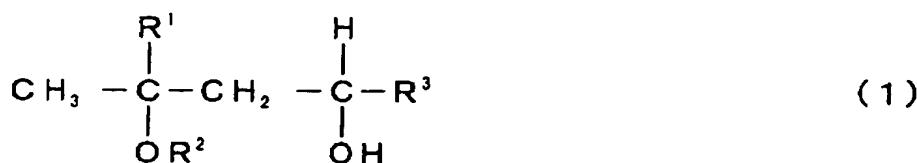
## 【0002】

## 【従来の技術】

従来上市されている油性ボールペンでは、溶剤としては2-フェノキシエタノールとベンジルアルコールの混合物で構成されており、化学構造式(1) 40

## 【0003】

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立してHまたは $\text{C H}_3$ である。)

【0004】

10

の溶剤を主溶剤として用いている油性ボールペンはこれまで上市されていない。

【0005】

本発明者は、滑らかな書き味を持ち、筆記面に対するすはやいインキの浸透性、ペン先での乾燥性などを追求して、化学構造式(1)の溶剤を主溶剤として使用するインキ組成物を検討している(特願平12-232004号)。

【0006】

また、従来の油性ボールペンでは、通常、油性ボールペンでは顔料を使用できにくくので堅牢性を高める上で含金染料などを使用し、耐光性を確保していった。しかし、堅牢性は顔料が優れています。

【0007】

20

また、従来の油性ボールペンでは、高粘度インキが用いられるので、逆流防止のためにインキ追従体やチップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けることにより逆流しにくく構造をとることはされていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、化学構造式(1)の溶剤を主溶剤として使用したインキ組成物を用いた油性ボールペンでは、溶剤の流动性が高くペン先から空気が混入し不具合を生じ易いので、逆流防止機構を搭載することが必要であることに考えがいたり、また堅牢性のために顔料を使用することを企図し、化学構造式(1)の溶剤を主溶剤とし顔料を用いたインキ組成物と逆流防止機構を搭載した油性ボールペンにおいて、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性が良好な油性インキ組成物を提供すべく検討した。

30

【0009】

即ち、本発明は、従来の方法とは異なり、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れ、かつ逆流防止機構を搭載したボールペン用の油性インキ組成物、およびその油性インキ組成物を用い逆流防止機構を搭載した油性ボールペンを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

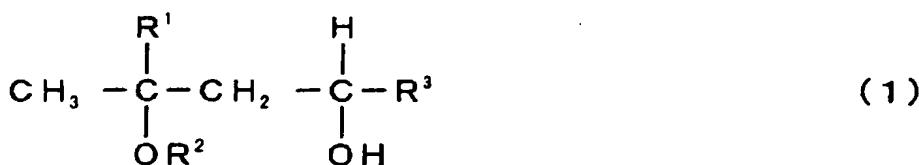
上記目的を達成する本発明は、下記を特徴とするものである。

(1) 少なくとも顔料、および分散剤としてポリビニルピラールを含み、かつ、化学構造式(1)

【0011】

【化3】

40



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して H または  $\text{CH}_3$  である。)

【0012】

10

の溶剤を主溶剤として含むことを特徴とするホールペン用油性インキ組成物。

(2) ポリビニルブチラールは平均分子量 10,000~30,000 であることを特徴とする上記(1)記載のホールペン用油性インキ組成物。

(3) 25°C で 500~3,000 mPa·s のインキ粘度となることを特徴とする上記(1) (2) 記載のホールペン用油性インキ組成物。

(4) 顔料と染料を併用したことを特徴とする上記(1)~(3)記載のホールペン用油性インキ組成物。

(5) 上記(1)~(4)に記載のホールペン用油性インキ組成物と、チップとインキ収容管とをつなぐ継手部分に逆流防止機構を設けたことを特徴とする油性ホールペン。

(6) さらにインキ収容管のインキ後端部にインキ揮発防止および逆流防止用にインキ追従体を搭載したことを特徴とする上記(5)に記載の油性ホールペン。

20

【0013】

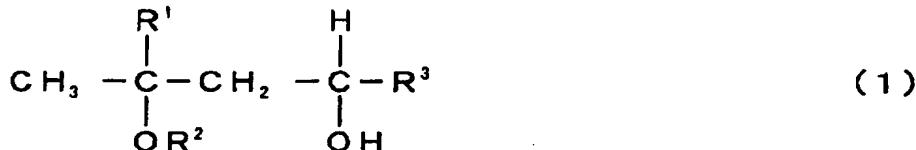
【発明の実施の形態】

本発明のホールペン用油性インキ組成物に用いられる溶剤の主溶剤としては、

化学構造式(1)

【0014】

【化4】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して H または  $\text{CH}_3$  である。)

30

【0015】

の溶剤であり、具体例には 1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メチル-3-メトキシ-1-プロパノール等が挙げられる。これらの溶剤を使用することにより滑らかな書き味を持つことが可能となる。主溶剤とは、全溶剤の 50 重量% 以上をいうが、必要に応じて 70 重量% 以上、さらには 80 重量% 以上、特に 90 重量% 以上用いることができる。

40

【0016】

更に補助溶剤として使用するものとしては、25°C での蒸気圧が 0.001 mmHg 以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が適している。具体的に、アルコール類としては、炭素数が 2 以上の脂肪族アルコールであり、エタノール、n-アロバノール、イソアロバノール、n-アブタノール、イソアブタノール、t-エトチルアルコール、1-ペンタノール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、3-ペンタノール、t-エトチアミルアルコール、n-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタ

50

ノール、 $\alpha$ -オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3.5.6-トリメチルヘキサノール、ノナノール、 $\alpha$ -デカノール、ウンデカノール、 $\alpha$ -デカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコールやその他多種の高級アルコール等が挙げられる。

## 【0017】

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、3-メチル-1.3-アタンジオール、トリエチレングリコール、ジアロビレングリコール、1.3アロパンジオール、1.3-アタンジオール、1.5-ベンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の分子内に2個以上の炭素、2個以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。

## 【0018】

グリコールエーテルとしては、メチルイソプロピルエーテル、エチルエーテル、エチルアロビルエーテル、エチルブチルエーテル、イソアロビルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシ-1-アタノール、3-メトキシ-1-アタノール、アロビレングリコールモノメチルエーテル、アロビレングリコールモノエチルエーテル、アロビレングリコールモノアロビルエーテル、アロビレングリコールモノブチルエーテル、アロビレングリコールフェニルエーテル、アロビレングリコールターシリーブチルエーテル、ジアロビレングリコールモノメチルエーテル、ジアロビレングリコールモノエチルエーテル、ジアロビレングリコールモノアロビルエーテル、ジアロビレングリコールモノブチルエーテル、トリアロビレングリコールモノメチルエーテル、トリアロビレングリコールモノブチルエーテル、テトラアロビレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

## 【0019】

以上挙げた溶剤の中で特に好ましいのは、炭素数2~7のグリコールエーテルが特に効果が解り易い。また、安全性及び経口毒性等の点から好ましくはエチレングリコール誘導体等以外の有機溶剤を使用した方が好ましい。

## 【0020】

また、以上に挙げた溶剤の他に、限定するわけではないが、特にリン酸エステルとアミン系化合物との溶解性や発揮性能を妨げない範囲で、以下に挙げる溶剤を添加することも可能である。

## 【0021】

それらの例として、多価アルコール類誘導体があり、ソルビタン脂肪酸系、ポリケリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、アロビレングリコール脂肪酸系等の誘導体も挙げられる。

## 【0022】

エステル類の溶剤としては、例えば、アロビレングリコールメチルエーテルアセテート、アロビレングリコールジアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、アロビレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸アロビル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、アロビオン酸メチル、アロビオン酸エチル、アロビオン酸アロビル、アロビオン酸イソブチル、アロビオン酸イソアミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸アロビル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸アロビル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸アロビル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル

10

20

30

40

50

ル、イソ吉草酸フロビル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、トリメチル酢酸フロビル、カフロン酸メチル、カフロン酸エチル、カフロン酸フロビル、カフリル酸メチル、カフリル酸エチル、カフリル酸フロビル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、カフリル酸トリグリセライド、クエン酸トリアブチルアセテート、オキシステアリン酸オクチル、フロビレンクリコールモノリシノレート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート等様々なエステルが挙げられる。

## 【0023】

また、分子内に水酸基を持たない溶剤ジエーテルやジエステルは、具体的には、エチレンクリコールジエチルエーテル、エチレンクリコールジアチルエーテル、ジエチレンクリコールジエチルエーテル、ジエチレンクリコールジアチルエーテル、ジエチレンクリコールジメチルエーテル、ジアロビレンクリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

## 【0024】

本発明のホールペン用油性インキでは、着色剤として顔料を用いることを特徴とする。従来油性ホールペンで用いられてきた含金染料と比べて、安全性、堅牢性の点で優れることができる。顔料は単独で用いてもよいが、特に発色性のために顔料と染料併用の形で使用してもよい。

## 【0025】

顔料としては、カーホンブラックやフタロシアニン系やモノアゾ、ジスアゾ、縮合アゾ、キレートアゾ等の不溶性アゾ系と難溶性アゾ、可溶性アゾ等の溶性アゾを含むアゾ系やキナクリドン系やジケトビロロビロール系やスレン系やジオキサン系およびイソインドリノン系等の有機顔料を使用することができます。

## 【0026】

特にカーホンブラックに関しては、なるべく比表面積の小さなものを使用しなければならず、具体的にはBET法にて測定した値で $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。具体的には三菱化成製カーホンブラックとして#33、#32、#30、#25、CF9等があり、キャボット社製カーホンブラックとしてREGAL(400R、500R、330R、300R)、ELFTEX(8、12)、STERLING R等があり、デグサ社製としてPrintex(45、40、300、30、3、35、25、200、A、G)、SB(250、200)等があり、コロンビアン社製としてRAVEN(1040、1085、1020、1000、890、890H、850、500、450、420、410、H20、22、16、14)等がある。

## 【0027】

また、顔料としては、用いる化学構造式(1)の有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が $30\text{nm} \sim 700\text{nm}$ となるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、0.5~25重量%、好ましくは0.5~20%までの範囲で必要に応じて配合することができます。

## 【0028】

使用できる顔料は、単独又は2種以上の混合で使用することができます。また、必要に応じて無機顔料を用いた分散体や染料等も分散安定性に悪影響を与えない程度で添加することができます。更に、ステレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル、アクリルニトリル、オレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルションや、インキ中では膨潤して不定形となる中空樹脂エマルション、または、これらのエマルション自身を着色剤で染着して得られる染着樹脂粒子からなる有機多色顔料等が挙げられる。

## 【0029】

本発明に使用する色材が顔料である場合は、顔料分散インキ組成物を製造するには、従来から公知の種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ディソルバー等の機により混合することによって、また、ホールミルやロールミル、ビーズミル、サンドミル、ピンミル等によって混合粉碎した後、遠心分離や過によって顔料の粗大粒子

10

20

30

40

50

、及び未溶解物、混入固体物を取り除くことによって容易に得ることができます。

【0030】

顔料に対して併用する染料としては、分散系を破壊しないものであれば、特に制限なく使用することができます。それらの染料としては、通常の染料インキ組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アソイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料等や通常の顔料インキ組成物に用いられる無機および有機顔料の中から任意のものを使用することができます。その配合量は、組成物全量当たり1～50重量%の範囲で選ばれる。

【0031】

顔料を用いることで堅牢性には優れるが、発色性を高めるためには染料を併用することが望ましい。しかし、本発明の油性インキ組成物において顔料と併用する染料は、化学構造式(1)の溶剤の50%溶液が0℃に3日間放置しても安定でありかつ粘度が2,000 mPa·s 以下であることができる染料であることが好ましい。

10

【0032】

ところで、本発明の化学構造式(1)の溶剤を主溶剤とする溶剤で顔料分散体を調製するためには、化学構造式(1)の溶剤は吸湿性が高いため、顔料分散剤には吸湿性の低いポリビニルアセテートが安定性に優れ好適であることを見出した。吸湿性の高いポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテルなどを使用するとインキ全体の吸湿性が上がったり、粘度低下による紙面へのインキの付着が激しくなる不都合があるからである。その他の顔料分散剤、例えば、ステレンーマレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、ステレンーアクリル酸共重合体などでは顔料分散の安定性の面で使用する溶剤中では不安定になりやすく、凝集を起こしたり、顔料が沈降しれしまったりといった不具合を生じるので、好適でない。

20

【0033】

また、本発明の化学構造式(1)の溶剤を主溶剤とする溶剤を用いて継ぎ手に逆流防止機構を設けると、従来の油性ホールペンインキの様に25℃粘度が6,000 mPa·s 以上あると継ぎ手内の逆流防止ホールが極めて移動し難く、筆記時に不具合が生じるので、低粘度状態の顔料分散体であることが必要であることが判明した。継ぎ手内の逆流防止ホールが移動し易くなり好適に使用できるためには、25℃粘度が3,000 mPa·s 以下であればよく、好適な粘度(25℃)は500～3,000 mPa·s であることが見出された。500 mPa·s 未満ではインキが紙面に対して みやすく、十分な性能が発揮できない。

30

【0034】

このように粘度を増加させないでなおかつ顔料の分散性を高めるためには、ポリビニルアセテートは平均分子量が比較的に低い10,000～30,000のものが好適であることも見出した。限定されるわけではないが、分散剤として中重合度以上(平均分子量30,000以上)のタイアのポリビニルアセテートを使用すると、有機顔料では濃度依存性が高くなってしまい安定性にも不安が残る場合がある。また、中重合度以上の分散剤を使用した顔料分散体では、粘度が高くなりすぎ、インキ化をする際に上記に記載する粘度範囲を超えてしまう恐れもある。従って、平均分子量が10,000～30,000までのポリビニルアセテートが好適である。

40

【0035】

本発明で用いるポリビニルアセテートとしては、積水化学社製のエスレックBシリーズやテンカ社製のテンカブチラールシリーズ等があり、具体的には、BL-1、BL-2、BL-2H、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-しがある。

【0036】

ポリビニルアセテートの添加量は、顔料に対して分散剤量を20～60質量%添加して分散することが好ましく、更に好ましくは25～50質量%である。顔料の濃度は性能上使用範囲内で使用する。顔料濃度が高くなるとインキ化を行った際、やはり設定粘度範囲を超えてしまう可能性があるが、逆に顔料濃度が低すぎると堅牢性に問題が生じ、耐光性な

50

どに支障をきたす。

【0037】

本発明の油性インキ組成物では顔料分散剤及び固着剤としてポリビニルブチラールを用いるが、本発明の目的を阻害しない範囲で他の分散剤を併用してもよい。

【0038】

逆流防止機構に用いる逆流防止ホールは、なるべく移動し易い様に比重の重いものが好ましいので、金属ホール、特にSUS製ホールが好ましいが、更に比重が重い様な超硬製ホールは更に好ましい。

【0039】

本発明の油性インキ組成物を用いる油性ボールペンでは、好適にはチップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設ける。先に述べたように、滑らかな書き味を目的として化学構造式(1)の溶剤を主溶剤として用いた場合、空気の混入による不具合が見出されたので、それを防止するためである。

【0040】

本発明の油性ボールペンに搭載する逆流防止機構は、従来の水性ボールペン、ケルインクボールペンにおいて公知の逆流防止機構であることができる。図1に典型的な逆流防止機構の例を示す。図1において、先端に金属あるいは超硬製の逆流防止ホール2が収容されたチップ1と、インキ組成物3を収容したインキ収容管4とをつなぐ継ぎ手部分5に逆流防止用ホール6とホール座7、8からなる逆流防止機構が形成されている。

【0041】

本発明の油性インキ組成物は、逆流防止機構を搭載した油性ボールペンに用いてペン先からの空気の混入を防ぐことができるように構成されている。

【0042】

本発明の油性インキ組成物をホールペンに用いる場合、さらに、ホールペン後端部にインキ追従体を付与することが好ましい。使用する化学構造式(1)の溶剤は揮発性があるので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。

【0043】

インキ追従体としては、インキに使用する溶剤に対して低透過性、低拡散性が必要であり、そのベースとしては不揮発性や難揮発性の流動体、具体的には、ポリプロピレンや流動パラフィン等、化学構造式(1)の溶剤と基本的に相溶性を有さない非シリコン系の油脂類を使用することができます。これらの物質の粘度が低い場合、増粘剤やケル化剤を用いるとよい。具体的には、金属セッケン類、ペントナイト類、脂肪酸アマイド類、水添ヒマシ油類、酸化チタンやシリカやアルミナ等を含む金属微粒子類、セルロース類、エラストマー類等が挙げられる。

【0044】

本発明のホールペン用油性インキ組成物に使用される樹脂としては、ケトン樹脂、ステレン樹脂、ステレン-アクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、ステレンマレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロヘキサン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等に代表される樹脂がある。

【0045】

これらの樹脂の配合量としては、1～30重量%がよく、より好ましくは1～20重量%である。その配合量が1重量%未満であると粘度調整やペン先での摩耗が困難となり、30重量%超だと樹脂以外の原材料が配合できなくなったり、書き味に悪影響を及ぼすことになる。

【0046】

更に、本発明では必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができる。特に脂肪酸などは、潤滑剤として好適に使用できる。また、乾燥抑制用添加剤として製品特性上、悪影響を

10

20

30

40

50

及ぼさない範囲で主溶剤に相溶する不揮発性溶剤等も配合することができます。

【0047】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。

【0048】

以下の実施例及び比較例に用いた成分は下記のである。

【0049】

ポリビニルブチラール BL-1：計算分子量 19,000 のポリビニルブチラール

10

ポリビニルブチラール BL-S：計算分子量 23,000 のポリビニルブチラール

ポリビニルブチラール BM-1：計算分子量 40,000 のポリビニルブチラール

YP90L：テルペンフェノール樹脂

スピロンバイオレット C-RH：メチルバイオレットを母体とした酒精溶性染料

スピロンイエロー-C-GNH：酒精溶性黄染料

Printex #35：カーボンブラック（顔料）

ハイラック 110H：アルコール可溶性樹脂

クロモフタルブルー-A-3R：インダスレン（顔料）

クロモフタルバイレット B：ジオキサンバイオレット（顔料）

ポリビニルビロリドン K-39：ポリビニルビロリドン樹脂

ダイアナプロセスオイル PW-90：流動バラフィン（鉱油）

20

アエロジル R-972：微粒子シリカ

P-105：テルペン樹脂

以下に記載した粘度は、E型粘度計、EMD 10 rpm 値、レギュラーコーンを使用して測定した。

【0050】

実施例 1～5、比較例 1～4 は以下の通りである

(実施例 1) 25℃ 粘度 500 mP·s

カーボンブラック #25 [三菱化成製] 10%

ポリビニルブチラール BL-S [积水化学製] 5%

YP90L [ヤスハラケミカル製] 10%

30

3-メトキシプロピタノール 5%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 70%

(実施例 2) 25℃ 粘度 1100 mP·s

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 8%

スピロンイエロー-C-GNH [保土ヶ谷化学工業製] 5%

Printex #35 [デグッサ社製] 8%

ポリビニルブチラール BL-1 [积水化学製] 4%

ハイラック 110H [日立化成製] 12%

3-メトキシプロピタノール 10%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 53%

40

(実施例 3) 25℃ 粘度 1300 mP·s

スピロンブルー-C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 8%

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 4%

クロモフタルブルー-A-3R [チバガイギー社製] 8%

ポリビニルブチラール BL-1 [积水化学製] 4%

ハイラック 110H [日立化成製] 8%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 68%

(実施例 4) 25℃ 粘度 1300 mP·s

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 10%

クロモフタルバイオレット B [チバガイギー社製] 5%

50

ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	8%
ハイラック110H	[HULUSE製]	12%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		70%

(実施例5) 25℃粘度900mP·s

スピロンレッドC-GH	[保土ヶ谷化学工業製]	10%
DPP Red BP	[チバガイギー社製]	5%
ポリビニルブチラール BL-1	[積水化学製]	8%
ハイラック110H	[日立化成製]	12%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		70%

(比較例1) 風料なし

スピロンバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	10%
ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	5%
YP90L	[ヤスハラケミカル製]	10%
3-メトキシブタノール		5%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		70%

(比較例2) 分散剤がPVPなので吸湿性が高くボテが多くなる。

【0051】

スピロンバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	10%
クロモフタルバイオレット B	[チバガイギー社製]	5%
ポリビニルビロリドン K-30	[ISP社製]	3%
ハイラック110H	[日立化成製]	12%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		70%

(比較例3) 分散剤がPVB以外の分散できない樹脂。

【0052】

スピロンバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	10%
クロモフタルバイオレット B	[チバガイギー社製]	5%
ハイラック110H	[日立化成製]	3%
ハイラック110H	[日立化成製]	12%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		70%

(比較例4) 化学構造式(1)でないもの

Pintex#35	[デグッサ社製]	15%
ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]	8%
ハイラック110H	[日立化成製]	12%
ポリアロビレンクリコール(分子量400)		40%
ポリアロビレンクリコール(分子量1000)		25%

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価テストを行った。

【0053】

試験に用いたボールペンは、内径1.60mmのポリアロビレンチューブ、ステンレスチューブ(ホールは超硬合金で、直徑1.0mmである)を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。尚、揮発防止、吸湿防止用のインキ追従体としては下記の配合とした。

【0054】

ダイアナアロセスオイル PW-90	67%
アロジルR-972	3%
P-105(テルペン樹脂)	30%

逆流防止機構締め手としては三菱鉛筆株社製シグノUM-100用の締め手を利用し、更に金属管を使用してチューブとの接合を行った。

【0055】

1) 耐光性評価(機械評価) :

25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を 50

4. 5 m/min の速度で螺旋的に動かし、その筆記描線を所定の大きさに切り取り、フェドメーターにて100mの退色度合いに基づき下記基準で判定した。

【0056】

螺旋が判読できるもの：○

かなり薄いが判読できるもの：△

ほとんど判読できないもの：×

2) 分散安定性評価：

顔料、分散剤を実施例、比較例の染料、樹脂未添加状態の配合にてペイントシェーカーにて約0.5ジルコニアビーズをメディアとして1時間分散させた。その後、各々実施例、比較例を所定の配合にて調製した。分散した後、メディアと分離し30分常温で放置した状態を目視にて観察した。異常に粘度上昇がありケル化したものとの判別を行った。

10

【0057】

分散が問題なく流動性があるもの：○

やや流動性に乏しいもの：△

ケル化してしまい流動性がないもの：×

3) 逆流防止機構内ホール移動性評価：

25℃ 65%条件下にてペンを上向きに3日間放置した。その後、所定の筆記用紙に丸書きを連続的に行い、筆記上の不具合を観察した。

20

【0058】

全く問題なく、連続的な丸書きができるもの：○

書き出し後、3~5周目くらいで1~2周インキが転写できないもの：△

書き出し後、3~5周目くらいで3周以上インキが転写できないもの：×

【0059】

【表1】

### 評価結果

	実施例					比較例				
	グリセリン添加									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	
耐光性評価	○	○	○	○	○	×	○	-	○	
分散性評価	○	○	○	○	○	-	△	×	△	
ホール移動性	○	○	○	○	○	○	○	-	×	

30

注) 比較例1：顔料がないので分散性評価はできない

40

比較例3：顔料分散できないのでインキ化できなかった

比較例4：顔料分散時に粘度が高すぎたため、分散性評価は△とした。

【0060】

以上の結果から明らかのように、本発明の範囲となる実施例1~5のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例1~4のインキ組成物に比べて、耐光性などの堅牢性に対して非常に優れ、分散安定性に関してもよく、ホールの動きがよくなることで逆流防止機構を

50

確保することに優れていることが判明した。

【0061】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の方法とは異なり、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れ逆流防止機構を搭載したボールペン用油性インキ組成物およびそれを用いた油性ボールペンが提供される。

【図面の簡単な説明】

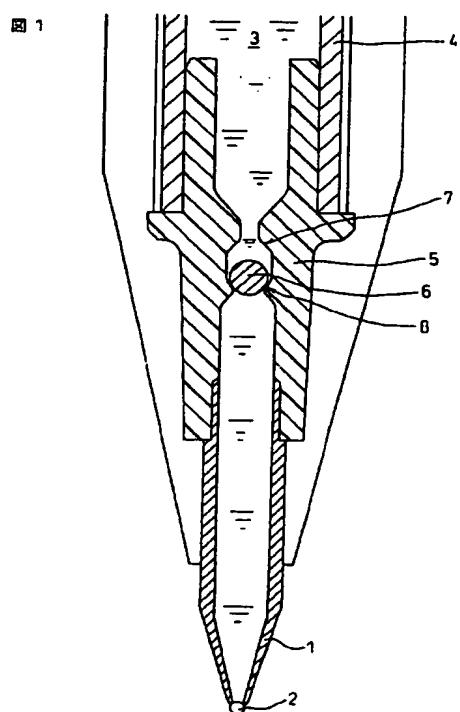
【図1】逆流防止機構を搭載したボールペンの1例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 チップ
- 2 金属あるいは超硬製ホール
- 3 インキ組成物
- 4 インキ収容管
- 5 繊ぎ手部分
- 6 逆流防止用ホール
- 7, 8 ホール座

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 市川 秀寿

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

(72)発明者 東海林 美雪

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

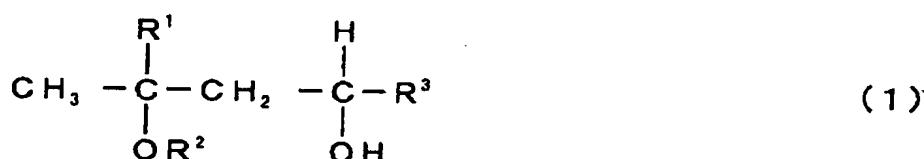
F ターム(参考) 2C350 GA03 HA08 KD09 NA10 NA11

4J039 AD01 AD03 AD07 AD09 AD11 AD14 AD23 AE01 AE02 AF01

BA04 BC07 BC12 BC13 BC20 BE01 BE02 BE12 EA23 EA43

GA27

【要約の続き】



(式中、  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}^2$  ,  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立してHまたは $\text{C H}_3$  である。)

【基状図】 なし